

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D21H 21/12, 17/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/08091 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02531 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. September 1993 (18.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 32 415.7 28. September 1992 (28.09.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHUHMACHER, Rudolf [DE/DE]; Schulgaesschen 4, D-6737 Boehl-Iggelheim (DE). DRALLE-VOSS, Gabriele [DE/DE]; Im Hirtengrund 2a, D-6100 Darmstadt (DE). OPPENLAENDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-6700 Ludwigshafen (DE). WEGNER, Brigitte [DE/DE]; Schillerstrasse 32, D-6725 Roemerberg (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: DEFOAMING AGENT FOR THE PAPER INDUSTRY BASED ON OIL IN WATER EMULSIONS (54) Bezeichnung: ENTSCHÄUMER FÜR DIE PAPIERINDUSTRIE AUF DER BASIS VON ÖL-IN-WASSER-EMULSIONEN (57) Abstract Defoaming agents based on oil in water emulsions in which the oil phase forms 5 to 50 wt % of the emulsions and consists essentially of mixtures of: (a) fatty acid esters of C ₁₂ to C ₂₂ carboxylic acids with mono to trivalent C ₁ to C ₂₂ alcohols, (b) polyglycerine esters obtainable by the at least 20 % esterification of polyglycerines containing at least 2 glycerine units with at least one C ₁₂ to C ₃₆ fatty acid, and (c) fatty acid esters of C ₁₂ to C ₂₂ carboxylic acids and polyalkylene glycols, the molar mass of the polyalkylene glycols being up to 5000 g/mol, and possibly (d) long-chained alcohols, fatty acid esters from alcohols with at least 22 C atoms and C ₁ to C ₃₆ carboxylic acids, distillation residues obtainable in the production of alcohols with a higher carbon number by oxosynthesis or by the Ziegler process and which may be alkoxyated, and/or (e) hydrocarbons with a boiling point of over 200 °C or fatty acids with 12 to 22 carbon atoms; and the use of the defoaming agents to prevent foaming during the boiling of cellulose, pulp refining, paper manufacture and the dispersion of pigments for paper production. (57) Zusammenfassung Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsionen beteiligt ist, und im wesentlichen aus Mischungen aus (a) Fettsäureestern von C ₁₂ - bis C ₂₂ -Carbonsäuren mit ein- bis dreiwertigen C ₁ - bis C ₂₂ -Alkoholen, (b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer C ₁₂ - bis C ₃₆ -Fettsäure erhältlich sind, und (c) Fettsäureestern aus C ₁₂ - bis C ₂₂ -Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls (d) langkettigen Alkoholen, Fettsäureestern aus Alkohole mit mindestens 22 C-Atomen und C ₁ - bis C ₃₆ -Carbonsäuren, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von Alkohole mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, und/oder (e) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200 °C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen besteht und Verwendung der Entschäumer zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion beteiligt ist und im wesentlichen aus Mischungen aus Estern langkettiger Carbonsäuren sowie gegebenenfalls üblichem hydrophoben Verbindungen besteht, wie Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, und/oder Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten EP-Anmeldung

- 20 Nr. 92113458.1 sind Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion beteiligt ist, und
- 25 (a) einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, Mischungen der genannten Verbindungen
- 30 und/oder
- (b) einen Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit ein- bis dreiwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen und gegebenenfalls
- 35 (c) einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

in Kombination mit

- 40 (d) 1 bis 80 Gew.-% Polyglycerinestern enthält, die durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerinmischungen aus
- 0 bis 10 Gew.-% Monoglycerin,
15 bis 40 Gew.-% Diglycerin,
45 30 bis 55 Gew.-% Triglycerin,
10 bis 25 Gew.-% Tetraglycerin,
0 bis 15 Gew.-% Pentaglycerin,

- 0 bis 10 Gew.-% Hexaglycerin und
0 bis 5 Gew.-% höherkondensierten Polyglycerinen

- mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich
5 sind. Diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind auch bei Temperaturen
oberhalb von 35°C, z.B. in den Temperaturbereich von 50 bis 60°C,
wirksame Entschäumer bei der Herstellung von Papier. Andere be-
kannte Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die
üblicherweise bei der Herstellung von Papier eingesetzt werden,
10 verlieren dagegen an Wirksamkeit, wenn die Temperatur des zu ent-
schäumenden wäßrigen Systems auf Werte über 35°C ansteigt. Bei
noch höheren Temperaturen tritt dann bei Einsatz der bekannten
Öl-in-Wasser-Emulsionen ein noch schnellerer Abfall der Wirksam-
keit der Entschäumer ein. Da die Wasserkreisläufe in den Papier-
15 fabriken immer stärker geschlossen werden, resultiert daraus ein
Temperaturanstieg des im Kreislauf geführten Wasser bei der Pa-
pierherstellung, so daß die Wirksamkeit der bisher verwendeten
Entschäumer deutlich absinkt.
- 20 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Ent-
schäumer zur Verfügung zu stellen, die auch bei höheren Tempera-
turen der Wasserkreisläufe in den Papierfabriken noch ausreichend
wirksam sind.
- 25 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern für die
Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei
denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion be-
teiligt ist und im wesentlichen aus Mischungen aus
- 30 (a) Fettsäureestern von C₁₂- bis zu C₂₄-Carbonsäuren mit ein- bis
driewertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,
- (b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Veresterung
von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten ent-
35 halten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich
sind und
- (c) Fettsäureestern aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylen-
glykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu
40 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls
- (d) Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureestern aus Al-
kohole mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäu-
ren, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von
45 Alkohole mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese
oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenen-

falls alkoxyliert sind, Mischungen der genannten Verbindungen und/oder

- (e) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C
5 oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

besteht.

Als Komponenten (a) der Ölphase der Entschäumer-Emulsion verwen-
10 det man Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit einem
ein- bis dreiwertigen C₁- bis C₂₂-Alkohol. Die Fettsäuren, die den
Estern zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, Myristin-
säure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure.
Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der Ester Palmitin-
15 säure oder Stearinsäure. Man kann einwertige C₁- bis C₁₈-Alkohole
zur Veresterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Metha-
nol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, He-
xanol, Dekanol, Palmithylalkohol und Stearylalkohol als auch
zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-He-
20 xandiol, 1,4-Butandiol oder dreiwertige Alkohole wie Glycerin.
Die mehrwertigen Alkohole können vollständig oder teilweise ver-
estert sein. Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören außerdem
die in der Natur vorkommenden pflanzlichen und etherischen Fett-
säureester, beispielsweise Kokosöl, Palmöl, Sojaöl, Rüböl und
25 Olivenöl oder verschiedene Talgsorten und Fette und Öle tieri-
scher Herkunft, z.B. Rindertalg, Schweineschmalz, Fischöl und Wa-
löl. Die Verbindungen der Gruppe (a) können in Form einzelner de-
finierter Ester oder in Form von Mischungen zur Herstellung der
Ölphase der Entschäumeremulsionen verwendet werden. Die Verbin-
30 dungen der Gruppe (a) sind in einer Menge von 1 bis 90, vorzugs-
weise 40 bis 80 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

Als Verbindungen der Gruppe (b) verwendet man Polyglycerinester,
die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die
35 mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer
C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind. Die den Estern zugrunde-
liegenden Polyglycerine werden mindestens soweit verestert, daß
Verbindungen entstehen, die in Wasser praktisch nicht mehr lös-
lich sind. Die Polyglycerine werden üblicher Weise durch alka-
40 lisch katalysiertes Kondensieren von Glycerin bei höheren Tempe-
raturen oder durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Glycerin in
Gegenwart von sauren Katalysatoren erhalten, vgl. z.B. Fette,
Seifen, Anstrichmittel, 88 Jahrgang, Nr. 3, Seiten 101 bis 106
(1986). Bei beiden genannten Verfahren entstehen in aller Regel
45 Produktgemische, die Polyglycerine mit mindestens 2 Glycerin-Ein-
heiten enthalten. Die Verteilung der einzelnen Polymeren kann
herstellungsbedingt variieren. Die Polyglycerine enthalten

Üblicherweise mindestens 2 bis etwa 30, vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten einpolymerisiert. Im Handel sind beispielsweise Polyglycerine erhältlich, die die polymeren Glycerine in folgenden Mengen enthalten:

- 5
15 bis 40 Gew.-% Diglycerin,
30 bis 55 Gew.-% Triglycerin,
10 bis 25 Gew.-% Tetraglycerin,
0 bis 15 Gew.-% Pentaglycerin,
10 0 bis 10 Gew.-% Hexaglycerin und
0 bis 5 Gew.-% höher kondensierte Polyglycerine.

Polyglycerine mit mindestens 2 Glycerineinheiten werden mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36, vorzugsweise 16 bis 30 C-
15 Atomen im Molekül verestert. Der Veresterungsgrad der OH-Gruppen der Polyglycerine beträgt mindestens 20 bis 100, vorzugsweise 60 bis 100 %. Die zur Veresterung verwendeten langkettigen Fettsäuren können gesättigt oder auch ethylenisch ungesättigt sein. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurinsäure, Myristin-
20 säure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Ölsäure, Hexadecensäuren, Elaidinsäure, Eicosensäuren, Docosensäuren wie Erucasäure oder Prasidinsäure sowie mehrfach ethylenisch ungesättigte Säuren, wie Octadecadiensäuren und Octadecatriensäuren, z.B. Linolsäure und Linolensäure, Mischungen der genannten
25 gesättigten Carbonsäuren, Mischungen der genannten ungesättigten Carbonsäuren sowie Mischungen der gesättigten und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie Montanwachssäure. Außer Mischungen der Polyglycerine kann man auch als Verbindungen der Komponente (b), die zumindest 20 % veresterten reinen Polymeren verwenden,
30 z.B. Ester von Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Pentaglycerin oder Hexaglycerin oder Ester höher kondensierter Polyglycerine. Die Polyglycerinester werden üblicherweise in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators hergestellt, wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Zitronensäure, phosphorige
35 Säure, Phosphorsäure, hypophosphorige Säure oder basische Katalysatoren wie Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat.

Die Verbindungen der Komponente (b) sind zu 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

- 40
Als Komponente (c) der Ölphase kommen Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen in Betracht, die eine Molmasse bis zu 5000 g/mol haben. Die den Estern zugrundeliegenden Carbonsäuren sind bereits oben bei der Schilderung der Zusammensetzung der Komponente (a) genannt. Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol
45 und Polybutylenglykol sowie Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid

und Propylenoxid, aus Ethylenoxid und Butylenoxid oder aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Copolymerisate können die Alkylenoxide auch in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthalten. Die Molmasse der Polyalkylenglykole beträgt 5 bis zu 5000 g/mol. Die Polyalkylenglykole enthalten mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten wie Ethylenoxideinheiten einpolymerisiert. Vorzugsweise verwendet man als Veresterungskomponente für die Fettsäuren Polyethylenglykole mit Molmassen von 200 bis 1000 sowie Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit 10 einer Molmasse von 500 bis 2000 g/mol. Ethylenoxid und Propylenoxid können in jedem beliebigen Verhältnis zur Herstellung von Blockcopolymerisaten umgesetzt werden.

Die Blockcopolymerisate und die statistischen Copolymerisate enthalten üblicherweise 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Ethylenoxid und 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Propylenoxid einpolymerisiert. Die Herstellung der Verbindungen der Gruppe (c) kann durch Veresterung der obengenannten Polyalkylenglykole mit C₁₆- bis C₂₆-Carbonsäuren wie Palmitinsäure oder Stearinsäure erfolgen oder man lagert an eine C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäure Alkylenoxide an, z.B. Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid (statistisch oder blockweise), und verestert anschließend die freibleibende OH-Gruppe der Polyetherester mit einer C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäure. Für die Veresterung kann die gleiche 25 oder auch eine andere langkettige Carbonsäure eingesetzt werden als die, die der Alkoxylierungsreaktion unterworfen wurde. Die Fettsäureester der Komponente (c) sind zu 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

30 Die Ölphase der Entschäumeremulsionen kann außer den Komponenten (a), (b) und (c) gegebenenfalls noch zusätzlich üblicherweise in Entschäumermischungen verwendete Bestandteile enthalten. Beispiele hierfür sind die Verbindungen der Gruppe (d). Hierzu gehören Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind sowie Mischungen der genannten Verbindungen.

40

Als Komponente (d) der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen setzt man vor allem Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen oder Mischungen von Alkoholen ein. Es handelt sich hierbei in aller Regel um einwertige Alkohole, die bis zu 48 C-Atome im Molekül enthalten.

45 Solche Produkte sind im Handel erhältlich. Es können jedoch auch solche Fettalkohole als Komponente (d) eingesetzt werden, die eine wesentliche höhere Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül

enthalten. Bei den Alkoholen der Komponente (d) handelt es sich entweder um natürliche oder um synthetische Alkohole. Beispielsweise eignen sich Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Oleylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol und Erucaalkohol.

Als Komponente (d) kann man auch Mischungen von Alkoholen einsetzen, z.B. Mischungen aus (1) Alkoholen mit 12 bis 26 C-Atomen und (2) Alkoholen mit 28 bis 48 C-Atomen.

10

Die synthetischen Alkohole, die beispielsweise nach dem Ziegler-Verfahren durch Oxidation von Aluminiumalkylen erhältlich sind, sind gesättigte, geradkettige unverzweigte Alkohole. Synthetische Alkohole werden auch durch Oxosynthese erhalten. Hierbei fallen in aller Regel Alkoholgemische an. Als Komponente (d) der Ölphase der Entschäumeremulsionen können außerdem Destillationsrückstände verwendet werden, die bei der Herstellung der vorstehend genannten Alkohole durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhalten werden. Als Bestandteil (d) der Ölphase der Entschäumeremulsionen eignen sich auch alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei den obengenannten Verfahren zur Herstellung von höheren Alkoholen durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Man erhält die oxalkylierten Destillationsrückstände dadurch, daß man die Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder mit Propylenoxid oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid nach bekannten Verfahren der Alkoxylierung unterwirft. Pro OH-Gruppe des Alkohols im Destillationsrückstand werden bis zu 5 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidgruppen angelagert. Vorzugsweise addiert man pro OH-Gruppe des Alkohols im Destillationsrückstand 1 bis 2 Ethylenoxidgruppen.

Als Komponente (d) eignen sich auch Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, z.B. Montanwax oder Carnaubawachse. Die Verbindungen der Komponente (d) werden gegebenenfalls bis zu 80, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (a), (b) und (c) in der Ölphase der Entschäumeremulsionen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen können gegebenenfalls eine weitere Gruppe üblicher Bestandteile von Ölentwäschern enthalten, nämlich (e) Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Die Verbindungen der Gruppe (e) sind, bezogen auf die Komponenten (a), (b) und (c) bis zu 50, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

- Die erfindungsgemäßen Entschäumeremulsionen werden durch emulgieren der Ölphase in die wäßrige Phase hergestellt. Hierbei kann man so vorgehen, daß man entweder die Komponenten (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) einzeln in die wäßrige Phase einemulgiert oder, daß man zunächst eine Mischung aus den Komponenten (a) und (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) herstellt und diese Mischung dann in die wäßrige Phase einemulgiert. Die Ölphase ist zu 5 bis 50 Gew.% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Emulsionen beteiligt, während der Anteil der wäßrigen Phase am Aufbau der Emulsionen 95 bis 50 Gew.-% beträgt, wobei sich die Angaben in Gew.-% jeweils zu 100 addieren. Die Ölphase besteht im wesentlichen aus den Mischungen der Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e). Aufgrund von Gleichgewichten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bestimmte Bestandteile der wäßrigen Phase auch in die Ölphase übergehen. Die Ölphase der erfindungsgemäßen Entschäumeremulsionen besteht jedoch zu mindestens 99 Gew.-% aus den Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e).
- Um die Ölphase in die wäßrige Phase einzuemulgieren, benötigt man Vorrichtungen, in denen die Komponenten der Emulsion einem starken Schergefälle unterworfen werden, z.B. Dispergatoren. Um besonders stabile Öl-in-Wasser-Emulsionen zu erhalten, führt man die Emulgierung der Ölphase in der wäßrigen Phase vorzugsweise in Gegenwart von grenzflächenaktiven Stoffen durch, die einen HLB-Wert von mehr als 6 haben (zur Definition des HLB-Werts vgl. W.C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, Band 5, Seiten 249 bis 256 (1954)). Bei den grenzflächenaktiven Stoffen handelt es sich um Öl-in-Wasser-Emulgatoren bzw. um typische Netzmittel. Von den grenzflächenaktiven Stoffen kann man anionische, kationische oder nichtionische Verbindungen verwenden, bzw. Mischungen dieser Verbindungen, die miteinander verträglich sind z.B. Mischungen aus anionischen und nichtionischen oder kationischen und nichtionischen Netzmitteln. Stoffe der genannten Art sind beispielsweise Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, wie Ammoniumoleat oder Ammoniumstearat, oxalkylierte Alkylphenole, wie Nonylphenol oder Isooctylphenol, die im Molverhältnis 1 zu 2 bis 1 zu 50 mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oxethylierte ungesättigte Öle, z.B. die Reaktionsprodukte aus einem Mol Rizinusöl und 30 bis 40 Mol Ethylenoxid oder die Umsetzungsprodukte aus einem Mol Spermarkohol mit 60 bis 80 Mol Ethylenoxid. Als Emulgatoren werden auch vorzugsweise sulfierte Oxethylierungsprodukte von Nonylphenol oder Octylphenol eingesetzt, die als Natrium- oder Ammoniumsalz der entsprechenden Schwefelsäurehalbesteile vorliegen oder Benzol- bzw. Alkylbenzolsulfonsäuren und deren Salze. 100 Gew.-Teile der Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-Teile eines Emulgators oder eines

Emulgatorgemisches. Außer den bereits genannten Emulgatoren kann man noch Schutzkolloide, wie hochmolekulare Polysaccharide und Seifen oder andere übliche Zusatzstoffe wie Stabilisatoren bei der Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsionen einsetzen. So hat
5 sich beispielsweise ein Zusatz von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion an hochmolekularen, wasserlöslichen Homo- und Copolymerisaten von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid als Stabilisator bewährt. Die Verwendung solcher Stabilisatoren ist beispielsweise Gegenstand der EP-
10 B-0 149 812.

Durch das Einemulgieren der Ölphase in die wäßrige Phase erhält man Öl-in-Wasser-Emulsionen, die unmittelbar nach der Herstellung eine Viskosität in dem Bereich von 300 bis 3000 mPas aufweisen
15 und die eine mittlere Teilchengröße der Ölphase von unterhalb 25 µm, vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 bis 15 µm haben.

Obwohl die Mischungen der Komponenten (a) und (b) bzw. (a) und (c) allein eine geringe Wirksamkeit als Öl-in-Wasser-Emulsions-
20 entschaumer aufweisen, tritt überraschenderweise bei Kombination einer Verbindung der Komponente (b) mit Verbindungen (a) und (c) ein synergistischer Effekt auf. Die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden in der Papierindustrie in wäßrigen Systemen eingesetzt, bei denen die Entstehung von Schaum, insbesondere bei
25 höheren Temperaturen bekämpft werden muß, z.B. bei der Zellstoffkochung, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung bei geschlossenen Wasserkreisläufen von Papiermaschinen und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem schaubildenden Medium ver-
30 wendet man 0,02 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-Teile der Öl-in-Wasser-Entschaumer-Emulsion.

Die erfindungsgemäßen Entschäumer bewirken außerdem beim Zusatz zu einer Papierstoffsuspension eine Entlüftung und werden daher
35 auch als Entlüfter bei der Papierherstellung (Zusatz zum Papierstoff) verwendet. Sie eignen sich außerdem als Entschäumer bei der Papierbeschichtung, wo sie Papierstreichfarben zugesetzt werden. Die Entschäumer können auch in der Nahrungsmittelindustrie, der Stärkeindustrie sowie in Kläranlagen bei der Schaumbekämpfung
40 verwendet werden. Sofern sie dem Papierstoff als Entlüfter zugesetzt werden, betragen die dafür angewendeten Mengen 0,02 bis 0,5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Papierstoff.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die Pro-
45 zentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die mittlere Teilchengröße der in Wasser emulgierten Teilchen der Ölphase wurde mit Hilfe eines Coulter-Counters bestimmt. Der K-Wert von

Polymerisaten wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 0,5 Gew.-% bei pH 7 bestimmt.

5

Beispiel 1

Mit Hilfe eines Dispergates wird eine Öl-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 29 Gew.-% am Aufbau der Emulsion
10 beteiligt ist und eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 µm hat.

Die Ölphase besteht aus folgenden Komponenten:

(a) 18 Teilen eines Glycerintriesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren,
15

(b) 5 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus

20 27 % Diglycerin,
44 % Triglycerin,
19 % Tetraglycerin und
10 % höher kondensierten Polyglycerine

25 mit einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch. Der Veresterungsgrad beträgt 60 % und

(c) 2 Teilen eines Fettsäureesters, der durch Verestern eines C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuregemisches mit einem Blockcopolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Molverhältnis 3:7 vom Molekulargewicht 1200 g/mol erhältlich ist.
30

Die Wasserphase besteht aus 3 Teilen eines Emulgators, der erhältlich ist durch Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halbester,
35

ein Teil eines Copolymerisats aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure vom K-Wert 270, 0,2 Teile Natronlauge und 70 Teilen Wasser.

40 Die Komponenten (a), (b) und (c) werden zunächst bis auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in die auf 80°C erwärmte wäßrige Phase unter Dispergieren zugefügt. Die so erhältliche Öl-in-Wasser-Emulsion hat bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach der Herstellung eine Viskosität von 540 mPas.

45

Vergleichsbeispiel 1

Gemäß der Lehre der EP-A-0 140 812 wird zunächst eine Ölphase aus folgenden Komponenten durch Mischen hergestellt:

5

- 23 Teile eines Fettalkoholgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
- 5 Teile eines Glycerintriesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren und
- 1 Teil eines Mineralöls (handelsübliches Weißöl).

10

Die Wasserphase besteht aus:

3 Teilen eines Emulgators, der erhältlich ist durch Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und Verestern des
15 Anlagerungsprodukts mit Schwefelsäure zum Halbester,

1 Teil eines Copolymerisats aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure von K-Wert 270,

20 0,2 Teilen Natronlauge und

65 Teilen Wasser.

Die oben beschriebene Ölphase wird zunächst bis auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in die auf 80°C erwärmte wäßrige
25 Phase unter Dispergieren zugefügt. Die so erhältliche Öl-in-Wasser-Emulsion hat bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach der Herstellung eine Viskosität von 1830 mPas und eine Teilchengröße von 2-10 µm.

30

Vergleichsbeispiel 2

Nach der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift wird eine Ölphase aus 18 Teilen des Glycerinesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren
35 (= Komponenten (a) gemäß Beispiel) und 7 Teilen des Polyglycerinesters der Komponente (b) des Beispiels nach der ebenfalls im Beispiel beschriebenen Methode in der dort angegebenen Wasserphase emulgiert. Man erhält eine Öl-in-Wasser-Emulsion, die bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach der Herstellung einer
40 Viskosität von 760 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 µm hat.

Vergleichsbeispiel 3

45 Man verfährt nach der im Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise, wobei man jedoch als Ölphase 18 Teile der dort beschriebenen Komponente (a) und 7 Teile der im Beispiel beschriebenen Komponente

(c) einsetzt. Man erhält eine Entschäumeremulsion, die unmittelbar nach der Herstellung einer Viskosität von 920 mPas bei 20°C und eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 µm hat.

5 Die gemäß Beispiel erhaltene Öl-in-Wasser-Emulsion und die Emulsionen gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 werden bezüglich ihrer Wirksamkeit an einer Papierstoffsuspension getestet. Die Wirksamkeit der Entschäumeremulsionen wird durch die Bestimmung des Schaumwertes ermittelt. Hierzu verfährt man folgendermaßen:

10

In einer Rinne aus einem durchsichtigen Kunststoff werden jeweils 5 l einer schaumentwickelnden Papierstoffsuspension 0,1 % (Holzschliff) 5 Minuten umgepumpt. Die an der Oberfläche der Stoffsuspension gebildete Schaummenge wird dann mit Hilfe eines Rasters

15 an der Wand der Rinne in Flächeneinheiten (cm²) gemessen und als sogenannter Schaumwert zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Entschäumers angegeben.

Pumpt man die Papierstoffsuspension in Abwesenheit eines Entschäumers 5 Minuten um, so erhält man einen Schaumwert von 1200 bis 1250 cm². Durch die Zugabe von jeweils 2 mg/l eines wirksamen Entschäumers (insgesamt 10 mg fest) zu der Papierstoffsuspension wird dieser Wert deutlich reduziert, so daß er ein Maß für die Wirksamkeit eines Entschäumers darstellt.

25

Prüfung der Entschäumer:

Die Temperatur der oben beschriebenen Papierstoffsuspension beträgt 50, wobei die Temperatur während der 5-minütigen Prüfung 30 auf ± 1°C konstant gehalten wird.

Die Wirksamkeit der Entschäumer wird als Prozent Restschaum R dargestellt:

35

$$R = \frac{S_e \cdot 100}{S_o} ,$$

40 wobei S_e der Schaumwert bedeutet, der nach Zugabe eines Entschäumers und S_o der Schaumnullwert ist, d.h. der Wert, der in Abwesenheit eines Entschäumers gemessen wird. In dieser Terminologie ist der Entschäumer um so besser je kleiner R ist.

45

12

Folgende Ergebnisse werden erhalten:

5		% Restschaum
	Beispiel	23
	Vergleichsbeispiel	
	1	34
	2	40
	3	63

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Entschäumer für die Papierindustrie, bei denen die Ölphase zu
5 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsionen beteiligt ist, und
im wesentlichen aus Mischungen aus
- (a) Fettsäureestern von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit ein- bis
10 dreiwertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,
- (b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Vereste-
rung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinhei-
ten enthalten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure
erhältlich sind und
- 15 (c) Fettsäureestern aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyal-
kylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole
bis zu 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls
- 20 (d) Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureestern aus
Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Car-
bonsäuren, Destillationsrückständen, die bei der Herstel-
lung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl
durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhält-
25 lich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, Mischungen
der genannten Verbindungen und/oder
- (e) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von
30 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen
besteht.
2. Verwendung der Entschäumer nach Anspruch 1 zur Schaumbekämp-
fung bei der Zellstoffkochung, der Mahlung von Papierstoff,
35 der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für
die Papierherstellung in Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.-Teilen
pro 100 Gew.-Teile des schaubildenden Mediums.
3. Verwendung der Entschäumer nach Anspruch 1 als Entlüfter in
40 Papierstoffen in Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.-Teilen pro
100 Gew.-Teile der Papierstoffe.

Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen

5 Zusammenfassung

Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsionen beteiligt ist, und im wesentlichen aus Mischungen aus

10

(a) Fettsäureestern von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit ein- bis dreiwertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,

15

(b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, und

20

(c) Fettsäureestern aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls

25

(d) langkettigen Alkoholen, Fettsäureestern aus Alkohole mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von Alkohole mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, und/oder

30 (d) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

besteht und Verwendung der Entschäumer zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Mahlung von Papierstoff, der Papierher-
35 stellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1 Application No

PCT/EP 93/02531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 D21H21/12 D21H17/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 322 830 (BASF) 5 July 1989 see claims 1-3 -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 1993

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/EP 93/02531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0322830	05-07-89	DE-A- 3744593	13-07-89
		AU-A- 2762688	06-07-89
		DE-A- 3873714	17-09-92
		JP-A- 1210005	23-08-89
		US-A- 4976888	11-12-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

es Aktenzeichen

/EP 93/02531

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 D21H21/12 D21H17/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 322.830 (BASF) 5. Juli 1989 siehe Ansprüche 1-3 -----	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

des Aktenzeichens

ST/EP 93/02531

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0322830	05-07-89	DE-A- 3744593	13-07-89
		AU-A- 2762688	06-07-89
		DE-A- 3873714	17-09-92
		JP-A- 1210005	23-08-89
		US-A- 4976888	11-12-90

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.